

25.12.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

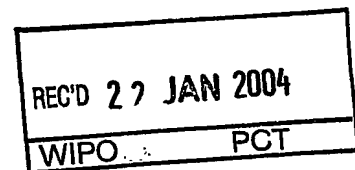
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年    3 月 1 1 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 0 6 4 8 1 3  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 0 6 4 8 1 3 ]

出      願      人            帝 人 株 式 会 社  
Applicant(s):

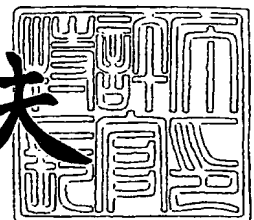


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 0 月 2 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P36698

【提出日】 平成15年 3月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 D04H 1/00  
D04H 3/00  
C08G 63/82  
D01F 6/92

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市耳原 3 丁目 4 番 1 号 帝人株式会社 大阪  
研究センター内

【氏名】 鈴木 篤

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市耳原 3 丁目 4 番 1 号 帝人株式会社 大阪  
研究センター内

【氏名】 稲垣 健治

【特許出願人】

【識別番号】 000003001

【氏名又は名称】 帝人株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099678

【弁理士】

【氏名又は名称】 三原 秀子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010250

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0203001

【プルーフの要否】 要

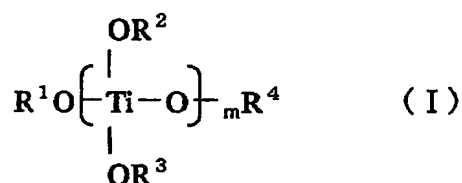
【書類名】 明細書

【発明の名称】 繊維構造体

【特許請求の範囲】

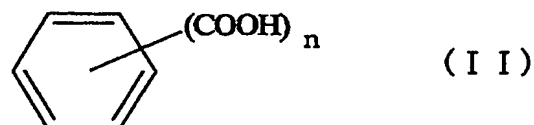
【請求項 1】 ポリエステル系短繊維からなる主体繊維と、熱融着成分と繊維形成性熱可塑性ポリマーとからなり少なくとも熱融着成分が繊維表面に露出している熱接着性複合短繊維とから形成されてなり、厚みが 5～100mm の繊維構造体であって、前記の主体繊維または熱接着性複合短繊維に、チタン化合物とリン化合物を含む触媒の存在下で芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合して得られるポリエステルポリマーが含まれ、かつ前記チタン化合物が下記一般式 (I) で表されるチタンアルコキシド、または該チタンアルコキシドと下記一般式 (II) で表される芳香族多価カルボン酸もしくはその無水物とが反応してなる化合物であり、他方、前記リン化合物が下記一般式 (III) で表される化合物であり、かつ該ポリエステルポリマー中に含まれるチタンとリンの含有濃度が下記数式 (1) 及び (2) を同時に満足することを特徴とする繊維構造体。

【化 1】



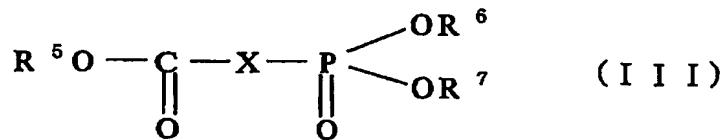
(上記式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及び  $\text{R}^4$  はそれぞれ同一若しくは異なって、アルキル基又はフェニル基を示し、 $m$  は 1～4 の整数を示し、かつ  $m$  が 2、3 又は 4 の場合、2 個、3 個又は 4 個の  $\text{R}^2$  及び  $\text{R}^3$  は、それぞれ同一であっても異なっていてどちらでもよい。)

【化 2】



(上記式中、 $n$  は 2～4 の整数を表わす)

## 【化3】



(上記式中、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 及び $\text{R}^7$ は、同一又は異なって炭素数原子数1～4のアルキル基を示し、Xは、 $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CH}$  (Y)を示す (Yは、ベンゼン環を示す)。)

## 【数1】

$$1 \leq \text{P}/\text{Ti} \leq 15 \quad (1)$$

$$10 \leq \text{Ti} + \text{P} \leq 100 \quad (2)$$

(ここで、Tiはポリエステル中のチタン元素モル数の、全芳香族ジカルボン酸成分の総モル数に対する比(単位:ミリモル%)を表し、Pはポリエステル中のリン元素のモル数の、ポリエステル中の全芳香族ジカルボン酸成分の総モル数に対する比(単位:ミリモル%)を表す。)

【請求項2】 芳香族ジカルボキシレートエステルが、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと脂肪族グリコールとのエステル交換反応により得られたジエステルである請求項1に記載の繊維構造体。

【請求項3】 ポリエステルがポリエチレンテレフタレートである請求項1または請求項2に記載の繊維構造体。

【請求項4】 ポリエステルが再生ポリエステルである請求項1～3のいずれかに記載の繊維構造体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は繊維構造体に関し、さらに詳しくは、良好な色調(カラーb値)を有し、紡糸口金を通して長時間連続的に紡糸しても口金付着物の発生量が非常に少なく、成形性に優れているポリエステル繊維を少なくとも含んでなる繊維構造体に関するものである。かかる繊維構造体は、寝装具、家具、車輦資材(クッション材、天井材、防護材等)、衣料、フィルター材、建築/土木資材(防音材、断熱材他)、農業資材、衛生材料(ハップ材、おむつ、ナプキン等)等の用途に好適である。

## 【0002】

## 【従来の技術】

ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート及びポリテトラメチレンテレフタレートは、その機械的、物理的、化学的性能が優れているため、繊維、フィルム、その他の成形物に広く利用されている。

## 【0003】

例えばポリエチレンテレフタレートは、通常テレフタル酸とエチレングリコールとを直接エステル化反応させるか、テレフタル酸ジメチルのようなテレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールとをエステル交換反応させるか又はテレフタル酸とエチレンオキサイドとを反応させることにより、テレフタル酸のエチレングリコールエステル及び／又はその低重合体を含む反応生成物を調製し、次いでこの反応生成物を重合触媒の存在下で減圧加熱して所定の重合度になるまで重縮合反応させることによって製造されている。また、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレートも上記と同様の方法によって製造されている。

## 【0004】

これらの重縮合反応段階で使用する触媒の種類によって、反応速度および得られるポリエステルの品質が大きく左右されることはよく知られている。ポリエチレンテレフタレートの重縮合触媒としては、アンチモン化合物が、優れた重縮合触媒性能を有し、かつ、色調の良好なポリエステルが得られるなどの理由から最も広く使用されている。

## 【0005】

しかしながら、アンチモン化合物を重縮合触媒として使用した場合、ポリエステルの長時間にわたって連続的に熔融紡糸すると、口金孔周辺に異物（以下、単に口金異物と称することがある。）が付着堆積し、熔融ポリマー流れの曲がり現象（ベンディング）が発生し、これが原因となって紡糸、延伸工程において毛羽及び／又は断糸などを発生するという成形性の問題がある。そして、かかるポリエステルからなるポリエステル繊維を用いて繊維構造体を製造すると、硬さなど

の品質にバラツキが発生するという問題があった。

【0006】

この問題を回避するため、該アンチモン化合物以外の重縮合触媒として、チタンテトラブトキシドのようなチタン化合物を用いることも提案されているが、このようなチタン化合物を使用した場合、上記のような、口金異物堆積に起因する成形性の問題は解決できるが、得られたポリエステル自身が黄色く変色しており、また、溶融熱安定性も不良であるという新たな問題が発生する。

【0007】

このような問題を解決するために、チタン化合物とトリメリット酸とを反応させて得られた生成物をポリエステル製造用触媒として使用すること（例えば、特許文献1参照。）、チタン化合物と亜リン酸エステルとを反応させて得られた生成物をポリエステル製造用触媒として使用すること（例えば、特許文献2参照。）などが開示されている。これらの方法によれば、ポリエステルの溶融熱安定性はある程度改善が可能であるもののまだ不十分であり、色調においても十分とはいえない。

【0008】

さらには、チタン化合物とリン化合物との錯体をポリエステル製造用触媒とすること（例えば、特許文献3参照。）も提案されているが、該方法によっても、ポリエステルの溶融熱安定性はある程度改善が可能であるもののまだ不十分であり、色調においても十分とはいえなかった。

【0009】

【特許文献1】

特公昭59-46258号公報

【特許文献2】

特開昭58-38722号公報

【特許文献3】

特開平7-138354号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記従来技術が有していた問題点を解消し、良好な色調（カラーb値）を有し、品質のバラツキが小さく均質な繊維構造体を提供することにある。

#### 【0011】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、本発明を完成するに至った。

#### 【0012】

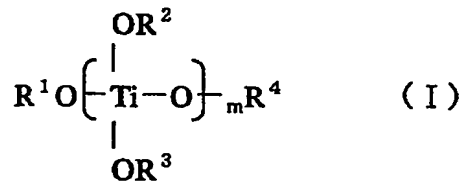
すなわち、本発明の目的は、

ポリエステル系短繊維からなる主体繊維と、熱融着成分と繊維形成性熱可塑性ポリマーとからなり少なくとも熱融着成分が繊維表面に露出している熱接着性複合短繊維とから形成されてなり、厚みが5～100mmの繊維構造体であって、前記の主体繊維または熱接着性複合短繊維に、チタン化合物とリン化合物を含む触媒の存在下で芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合して得られるポリエステルポリマーが含まれ、かつ前記チタン化合物が下記一般式（I）で表されるチタンアルコキシド、または該チタンアルコキシドと下記一般式（II）で表される芳香族多価カルボン酸もしくはその無水物とが反応してなる化合物であり、他方、前記リン化合物が下記一般式（III）で表される化合物であり、かつ該ポリエステルポリマー中に含まれるチタンとリンの含有濃度が下記数式（1）及び（2）を同時に満足することを特徴とする繊維構造体によって達成することができる。

#### 【0013】



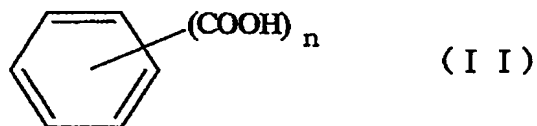
## 【化4】



(上記式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ はそれぞれ同一若しくは異なって、アルキル基又はフェニル基を示し、 $m$ は1～4の整数を示し、かつ $m$ が2、3又は4の場合、2個、3個又は4個の $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は、それぞれ同一であっても異なってもどちらでもよい。)

【0014】

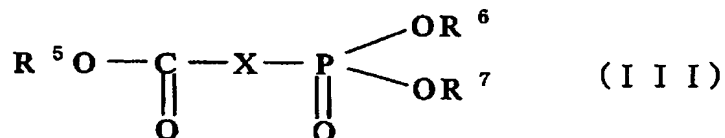
## 【化5】



(上記式中、 $n$ は2～4の整数を表わす)

【0015】

## 【化6】



(上記式中、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 及び $\text{R}^7$ は、同一又は異なって炭素数原子数1～4のアルキル基を示し、 $\text{X}$ は、 $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CH}(\text{Y})$ を示す( $\text{Y}$ は、ベンゼン環を示す)。)

【0016】

## 【数2】

$$1 \leq \text{P}/\text{Ti} \leq 15 \quad (1)$$

$$10 \leq \text{Ti} + \text{P} \leq 100 \quad (2)$$

(ここで、 $\text{Ti}$ はポリエステル中のチタン元素モル数の、全芳香族ジカルボン酸成分の総モル数に対する比(単位: ミリモル%)を表し、 $\text{P}$ はポリエステル中のリン元素のモル数の、ポリエステル中の全芳香族ジカルボン酸成分の総モル数に対する比(単位: ミリモル%)を表す。)

## 【0017】

その際、芳香族ジカルボキシレートエステルが、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと脂肪族グリコールとのエステル交換反応により得られたジエステルであることが好ましい。また、ポリエステルがポリエチレンテレフタレートであることが好ましい。さらに、かかるポリエステルは、再生ポリエステルであることが特に好ましい。

## 【0018】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

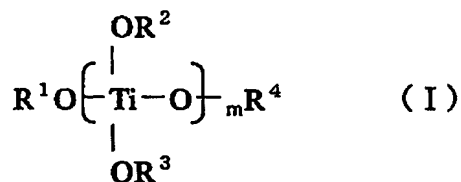
本発明におけるポリエステルは、チタン化合物とリン化合物を含む触媒の存在下に芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合して得られるポリエステルである。

## 【0019】

ここで、前記チタン化合物は、最終製品の触媒に起因する異物を低減する観点から、ポリマー中に可溶なチタン化合物である必要があり、該チタン化合物としては、下記一般式（I）で表されるチタンアルコキシド、または該チタンアルコキシドと下記一般式（II）で表される芳香族多価カルボン酸もしくはその無水物とが反応してなる化合物である必要がある。

## 【0020】

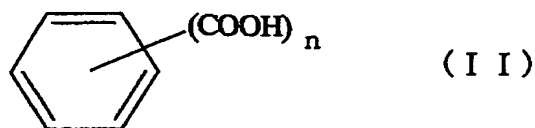
## 【化7】



（上記式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ はそれぞれ同一若しくは異なって、アルキル基又はフェニル基を示し、 $m$ は1～4の整数を示し、かつ $m$ が2、3又は4の場合、2個、3個又は4個の $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は、それぞれ同一であっても異なってもどちらでもよい。）

## 【0021】

## 【化 8】



(上記式中、nは2～4の整数を表わす)

## 【0022】

前記一般式 (I) で表されるチタンアルコキシドとしては、具体的にチタンテトラブトキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラプロポキシド、チタンテトラエトキシドに例示されるチタンテトラアルコキシド、オクタアルキルトリチタネート、ヘキサアルキルジチタネートなどをあげることができ、なかでもチタンテトラアルコキシドが好ましく、特にチタンテトラブトキシドが好ましい。

## 【0023】

かかるチタンアルコキシドと反応させる、前記一般式 (I I) で表される芳香族多価カルボン酸またはその無水物としては、フタル酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、ピロメリット酸及びこれらの無水物が好ましく用いられる。

## 【0024】

前記チタンアルコキシドと芳香族多価カルボン酸もしくはその無水物とを反応させる方法としては、溶媒に芳香族多価カルボン酸もしくはその無水物の一部または全部を溶解した後、該混合液にチタンアルコキシド化合物を滴下し、0～200℃の温度で30分以上（好ましくは30～150℃の温度で40～90分間）加熱する方法が例示される。この際の反応圧力については特に制限されず、常圧で十分である。なお、芳香族多価カルボン酸またはその無水物を溶解させる溶媒としては、エタノール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ベンゼン及びキシレン等から選択される。

## 【0025】

その際、チタンアルコキシドと、芳香族多価カルボン酸もしくはその無水物との反応モル比は特に限定されないが、チタンアルコキシドの割合が高すぎると、

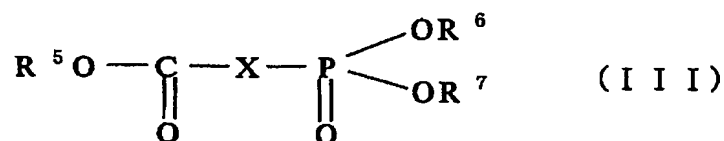
得られるポリエステル繊維の色調が悪化する恐れがある。逆に、チタンアルコキシドの割合が低すぎると、重縮合反応が進みにくくなる恐れがある。このような理由から、チタンアルコキシドと、芳香族多価カルボン酸またはその無水物との反応モル比は前者／後者で2／1～2／5の範囲であることが好ましい。

#### 【0026】

次に、本発明において重縮合用の触媒系に含まれるリン化合物は、下記一般式(I I I)により表されるものである。なお、かかる触媒系は実質的に前記のチタン化合物と該リン化合物との未反応混合物からなるものである。

#### 【0027】

#### 【化9】



(上記式中、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 及び $\text{R}^7$ は、同一又は異なって炭素数原子数1～4のアルキル基を示し、Xは、 $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CH}(\text{Y})$ を示す(Yは、ベンゼン環を示す)。)

#### 【0028】

前記一般式(I I I)のリン化合物(ホスホネート化合物)としては、カルボメトキシメタンホスホン酸、カルボエトキシメタンホスホン酸、カルボプロポキシメタンホスホン酸、カルボブトキシメタンホスホン酸、カルボメトキシフェニルメタンホスホン酸、カルボエトキシフェニルメタンホスホン酸、カルボプロトキシフェニルメタンホスホン酸、カルボブトキシフェニルメタンホスホン酸等のホスホン酸誘導体のジメチルエステル類、ジエチルエステル類、ジプロピルエステル類、ジブチルエステル類などが好ましく例示される。

#### 【0029】

上記のホスホネート化合物は、通常安定剤として使用されるリン化合物に比較して、チタン化合物との反応が比較的緩やかに進行するので、反応中におけるチタン化合物の触媒活性持続時間を長くすることができる。その結果、チタン化合物のポリエステルへの添加量を少なくすることができる。また、一般式(I I I)のリン化合物を含む触媒系に安定剤を多量に添加しても、得られるポリエステ

ルの熱安定性を低下させることなく、その色調を不良化する恐れがない。

### 【0030】

本発明において、ポリエステルには前記のチタン化合物とリン化合物が下記数式(1)および(2)を同時に満足するように含まれる必要がある。

### 【0031】

#### 【数3】

$$1 \leq P/Ti \leq 15 \quad (1)$$

$$10 \leq Ti+P \leq 100 \quad (2)$$

(ここで、Tiはポリエステル中のチタン元素モル数の、全芳香族ジカルボン酸成分の総モル数に対する比(単位:ミリモル%)を表し、Pはポリエステル中のリン元素のモル数の、ポリエステル中の全芳香族ジカルボン酸成分の総モル数に対する比(単位:ミリモル%)を表す。)

### 【0032】

ここで、 $(P/Ti)$ は1以上15以下であるが、2以上15以下であることが好ましく、さらには10以下であることが好ましい。この $(P/Ti)$ が1未満の場合、ポリエステルの色相が黄味を帯びたものであり、好ましくない。また、 $(P/Ti)$ が15を越えるとポリエステルの重縮合反応性が大幅に低下し、目的とするポリエステルを得ることが困難となる。この $(P/Ti)$ の適正範囲は通常金属触媒系よりも狭いことが特徴的であるが、適正範囲にある場合、本発明のような従来にない効果を得ることができる。

### 【0033】

一方、 $(Ti+P)$ は10以上100以下であるが、20以上70以下であることがより好ましい。 $(Ti+P)$ が10に満たない場合は、製糸プロセスにおける生産性が大きく低下し、満足な性能が得られなくなる。また、 $(Ti+P)$ が100を越える場合には、触媒に起因する異物が少量ではあるが発生し好ましくない。

### 【0034】

ここで、ポリエステル中に含まれるチタン化合物はチタン元素換算で2~15ミリモル%の範囲であることが好ましい。

### 【0035】

本発明におけるポリエステルポリマーは、前記のチタン化合物とリン化合物を含む触媒の存在下に芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合して得られるポリマーであるが、芳香族ジカルボキシレートエステルが、芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールからなるジエステルであることが好ましい。

#### 【0036】

ここで芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸を主とすることが好ましい。より具体的には、テレフタル酸が全芳香族ジカルボン酸を基準として70モル%以上（より好ましくは80モル%以上）を占めていることが好ましい。ここで、テレフタル酸以外の好ましい芳香族ジカルボン酸としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等を挙げることができる。

#### 【0037】

他方の脂肪族グリコールとしては、アルキレングリコールであることが好ましい。例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサンメチレングリコール、ドデカンメチレングリコールなどが例示される。特に、エチレングリコールが好適である。

#### 【0038】

本発明において、ポリエステルがエチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエチレンテレフタレートであることが特に好ましい。ここで、「主たる」とはエチレンテレフタレート繰返し単位がポリエステル中の全繰返し単位を基準として70モル%以上を占めていることをいう。

#### 【0039】

かかるポリエステルは、酸成分またはジオール成分として第3成分を共重合させた共重合ポリエステルであってもよい。共重合させる第3成分としては、酸成分として前記の芳香族ジカルボン酸はもちろん、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸などの二官能性カルボン酸成分またはそのエステル形成性誘導体を原料として使用することができる。また、共重合するジオ

ール成分として前記の脂肪族ジオールはもちろん、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環式グリコール、ビスフェノール、ハイドロキノン、2, 2-ビス(4- $\beta$ -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン類などの芳香族ジオールなどを原料として使用することができる。

#### 【0040】

さらに、トリメシン酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリトールなどの多官能性化合物を共重合成分として使用することもできる、なお、これらは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

#### 【0041】

本発明におけるポリエステルは、前記のような芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールからなる芳香族ジカルボキシレートエステルが使用される。かかる芳香族ジカルボキシレートエステルは、芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールとのジエステル化反応により得ることもできるし、あるいは芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと脂肪族グリコールとのエステル交換反応により得ることもできる。なかでも、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルを原料とし、エステル交換反応を経由する方法が、重縮合反応中に安定剤として添加したリン化合物の飛散が少ないという利点があり好ましい。

#### 【0042】

さらには、チタン化合物の一部および／または全量をエステル交換反応開始前に添加し、エステル交換反応触媒と重縮合反応触媒との二つの触媒として兼用させることが好ましい。かかる方法により、最終的にポリエステル中のチタン化合物の含有量を低減することができる。

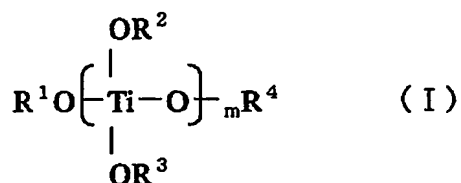
#### 【0043】

ポリエチレンテレフタレートの例で、以下さらに具体的に述べる。テレフタル酸を主とする芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応を、下記一般式(I)で表されるチタンアルコキシド、または該チタンアルコキシドと下記一般式(II)で表される芳香族多価カルボン酸もしくはその無水物とが反応してなる化合物を含むチタン化合物の存在下に行い

、このエステル交換反応により得られた、芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルを含有する反応混合物に、さらに下記一般式 (I I I) により表されるリン化合物を添加し、これらの存在下に重縮合することが好ましい。

【0044】

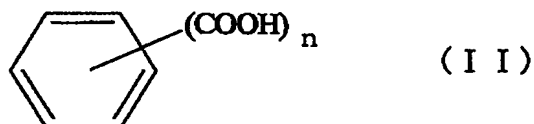
【化10】



(上記式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ はそれぞれ同一若しくは異なって、アルキル基又はフェニル基を示し、 $m$ は1～4の整数を示し、かつ $m$ が2、3又は4の場合、2個、3個又は4個の $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は、それぞれ同一であっても異なってもどちらでもよい。)

【0045】

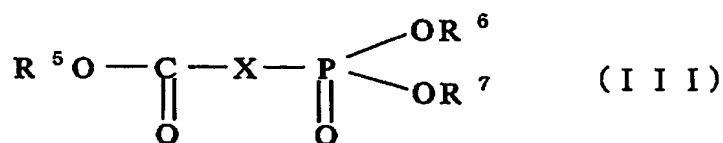
【化11】



(上記式中、 $n$ は2～4の整数を表わす)

【0046】

【化12】



(上記式中、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 及び $\text{R}^7$ は、同一又は異なって炭素数原子数1～4のアルキル基を示し、 $\text{X}$ は、 $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CH}(\text{Y})$ を示す( $\text{Y}$ は、ベンゼン環を示す)。)

【0047】

ここで、前記のエステル交換反応を行う際、通常常圧下で実施されるが、0.05～0.20 MPaの加圧下で実施すると、チタン化合物の触媒作用による反



応がさらに促進され、かつ副生成物のジエチレングリコールが大量に発生することなく熱安定性などの特性がさらに良好となる。温度としては160～260℃の範囲が好ましい。

#### 【0048】

本発明において、芳香族ジカルボン酸がテレフタル酸である場合には、ポリエステルの出発原料としてテレフタル酸およびテレフタル酸ジメチルが用いられる。その際、ポリアルキレンテレフタレートを経重合することによって得られた回収テレフタル酸ジメチルまたはこれを加水分解して得られる回収テレフタル酸を、ポリエステルを構成する全酸成分を基準として70重量%以上使用することもできる。この場合、前記ポリアルキレンテレフタレートはポリエチレンテレフタレートであることが好ましい。特に回収されたPETボトル、回収された繊維製品、回収されたポリエステルフィルム製品、さらには、これら製品の製造工程において発生するポリマー屑などをポリエステル製造用原料源とする再生ポリエステルを用いることは、資源の有効活用の観点から好ましいことである。

#### 【0049】

ここで、回収ポリアルキレンテレフタレートを経重合してテレフタル酸ジメチルを得る方法には特に制限はなく、従来公知のいずれの方法も採用することができる。また、前記の回収されたテレフタル酸ジメチルからテレフタル酸を回収する方法にも特に制限はなく、従来公知のいずれの方法も採用することができる。テレフタル酸に含まれる不純物については、4-カルボキシベンズアルデヒド、パラトルイル酸、安息香酸およびヒドロキシテレフタル酸ジメチルの含有量が、合計で1ppm以下であることが好ましい。また、テレフタル酸モノメチルの含有量が、1～5000ppmの範囲にあることが好ましい。回収されたテレフタル酸と、アルキレングリコールとを直接エステル化反応させ、得られたポリエステルの重縮合することによりポリエステルの製造することができる。

#### 【0050】

本発明において、ポリエステルの固有粘度は0.40～0.80（より好ましくは0.45～0.75、特に好ましくは0.50～0.70）の範囲にあることが好ましい。該固有粘度が0.40未満であると、繊維の引張り強度が不足す

るため好ましくない。逆に、該固有粘度が0.80を越えると、原料ポリマーの固有粘度を過剰に引き上げる必要があり不経済である。なお、上記重縮合工程で得られるポリエステルは、所望によりさらに固相重縮合することができる。

#### 【0051】

かかるポリエステルには、必要に応じて少量の添加剤、例えば滑剤、顔料、染料、酸化防止剤、固相重合促進剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、抗菌剤、紫外線吸収剤、光安定剤、熱安定剤、遮光剤、艶消剤等を含んでいてもよい。特に艶消剤として酸化チタン、安定剤として酸化防止剤は好ましく添加される。

#### 【0052】

酸化チタンとしては平均粒径が0.01～2  $\mu\text{m}$ の酸化チタンを、最終的に得られるポリエステル組成中に0.01～10重量%含有させるように添加することが好ましい。

#### 【0053】

ここで、艶消し剤として酸化チタンをポリマー中に添加する場合、前記のチタン含有量には該酸化チタン量は含まれないものとする。なお、酸化チタンをポリマー中に添加する場合のチタン原子濃度の測定方法については、サンプルをヘキサフルオロイソプロパノールに溶解し、遠心分離機で前記溶液から酸化チタン粒子を沈降させ、傾斜法により上澄み液のみを回収し、溶剤を蒸発させて供試サンプルを調整し、このサンプルについて測定する方法が例示される。

#### 【0054】

酸化防止剤としては、ヒンダーフェノール系の酸化防止剤が好ましく例示される。そしてかかる酸化防止剤の添加量としては1重量%以下（より好ましくは0.005～0.5重量%）であることが好ましい。該添加量が1重量%を越えると製糸時のスカムの原因となり得るだけでなく、1重量%を越えて添加しても熔融安定性向上の効果が飽和してしまうため好ましくない。また、ヒンダーフェノール系酸化防止剤とチオエーテル系二次酸化防止剤を併用して用いてもよい。

#### 【0055】

前記酸化防止剤のポリエステルへの添加方法は特に制限されず、エステル交換反応またはエステル反応終了後、重合反応が完了するまでの間の任意の段階で添

加することができる。

【0056】

上記した方法で得られたポリエステルポリマーを繊維とするには、格別な方法を採用する必要はなく、従来公知のポリエステルの熔融紡糸をいずれも採用することができる。

【0057】

本発明の繊維構造体は、熱接着性複合短繊維とポリエステル系短繊維（主体繊維）よりなり、熱処理によりこれら両方の繊維の接触点及び／又は熱接着性複合短繊維同士の接触点の少なくとも一部に熱固着点が形成されている繊維構造体である。そして、かかる熱接着性複合短繊維とポリエステル系短繊維（主体繊維）のうち少なくともどちらか一方に、前記のポリエステルが含まれる必要がある。

【0058】

該熱接着性複合短繊維としては、熱融着成分と繊維形成性熱可塑性ポリマーとからなり、少なくとも前者が繊維表面に露出しているものが使用される。重量割合としては、前者と後者が30/70～70/30の範囲が適当である。該熱接着性複合短繊維の複合形態としては、サイド・バイ・サイド型、芯鞘型のいずれであってもよいが、好ましいのは後者である。この芯鞘型においては繊維形成性熱可塑性ポリマーが芯部となるが、該芯部は同心円状あるいは偏心状であってもよい。特に偏心状のものにあつては、スパイラル捲縮が発現するので好ましい。なお、該熱接着性複合短繊維の断面形状としては、中空、中実、異型いずれでもよい。

【0059】

ここで、熱融着成分として配されるポリマーとしては、ポリウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、非弾性ポリエステル系ポリマー及びその共重合物、ポリオレフィン系ポリマー及びその共重合物、ポリビニルアルコール系ポリマー等を挙げることができる。なかでも、前記のポリエステルが特に好ましい。

【0060】

共重合ポリエステル系ポリマーとしては、アジピン酸、セバシン酸などの脂肪

族ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸類および／またはヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの脂環式ジカルボン酸類と、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、パラキシレングリコールなどの脂肪族や脂環式ジオール類とを所定数含有し、所望に応じてパラヒドロキシ安息香酸などのオキシ酸類を添加した共重合エステル等を挙げることができ、例えばテレフタル酸とエチレングリコールとにイソフタル酸および1, 6-ヘキサンジオールを添加共重合させたポリエステルが好ましい。

#### 【0061】

また、ポリオレフィンポリマーとしては、例えば低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン等をあげることができる。

#### 【0062】

上記の熱融着成分の相手方成分である繊維形成性熱可塑性ポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステルや、ポリオレフィンポリマーなどが例示される。特に、前記のポリエステルが特に好ましい。

#### 【0063】

なお、かかる熱接着性複合短繊維を製造するには、従来公知の方法により製造することができる。

#### 【0064】

該熱接着性複合短繊維の単繊維繊度は、0.5～200デシテックスの範囲が好ましく、より好ましくは2～100デシテックスの範囲である。上記の範囲内とすることにより、繊維構造体とするために熱接着処理した際に、該繊維構造体中に形成される熱固着点の数が適度なものとなり、十分な強度が得られると共に、該熱接着性複合短繊維を製造する際の膠着現象も極度に抑制することができる点で好ましい。

#### 【0065】

また、該熱接着性複合短繊維の断面形状は、真円である必要はなく、多角形やフィン付、団子型等をとっても構わないが、短繊維を形成してカード工程を通過

させる場合を勘案すれば、真円形状であることが好ましい。さらに 1 個以上の中空部を有していてもかまわない。

#### 【0 0 6 6】

上記の熱接着性複合短繊維のカット長としては 5 ～ 1 0 0 mm の範囲内であることが好ましく、特に 1 5 ～ 9 5 mm の範囲であることが望ましい。この範囲ではカード性や繊維構造体の接着性が特に良好である。

#### 【0 0 6 7】

また、上記の熱接着性複合短繊維には、工程上問題が発生しない程度であれば捲縮が付与されていてもよく、その際、捲縮数は 8 ～ 2 0 山 / 2 5 mm の範囲、捲縮率は 6 ～ 1 8 % の範囲が望ましい。

#### 【0 0 6 8】

一方、ポリエステル系短繊維（主体繊維）は、公知のポリエステルからなるものでもよいが、前記のポリエステルからなることが特に好ましい。該ポリエステルの単繊維繊度は、繊維構造体の嵩高性、クッション性、及び反発性と、風合との両方の観点から、0. 5 ～ 1 5 0 デシテックスの範囲が好ましく、より好ましくは 2 ～ 5 0 デシテックスの範囲である。また、繊維構造体の嵩高性、クッション性等の点から、ポリエステル短繊維の、捲縮数は好ましくは、3 ～ 3 0 山 / 2 5 mm の範囲内、より好ましくは 5 ～ 2 0 山 / 2 5 mm の範囲であり、捲縮率は好ましくは 6 ～ 5 0 % の範囲、より好ましくは 1 2 ～ 4 0 % の範囲である。またカット長は 5 ～ 1 0 0 mm の範囲内にあることが好ましく、特に 1 5 ～ 9 0 mm の範囲にあることが好ましい。

#### 【0 0 6 9】

また、該ポリエステル系短繊維の断面形状は、円形、偏平、三角形、六角形、中空等用途に応じて適宜選択すればよい。

#### 【0 0 7 0】

上記のポリエステル系短繊維を製造するに際しては、従来公知の単一成分からなる繊維又は 2 以上の成分を複合化する複合繊維の製糸、製綿方法を用いることができる。

#### 【0 0 7 1】

上記繊維構造体を構成する両短繊維の混綿比率としては、重量比で、熱接着性複合短繊維：ポリエステル系短繊維＝5：95～70：30の範囲、好ましくは10：90～60：40の範囲であることが必要である。該熱接着性複合短繊維の混率が高すぎると、繊維構造体中に形成される熱固着点の数が多すぎて構造体が硬くなりすぎ、逆に少なすぎると熱固着点の数が少なくなり構造体の弾力性、耐久性に劣る。

#### 【0072】

また、繊維構造体の厚みは、5～100mmの範囲にある必要がある。密度は、その密度が0.01～0.10g/cm<sup>3</sup>の範囲が適当である。

#### 【0073】

繊維構造体の製造方法は、該繊維構造体内部に、熱接着性複合短繊維とポリエステル短繊維との接触点及び／又は熱接着性複合短繊維同士の接触点の少なくとも一部に熱固着点を形成できる方法であれば、公知の方法を採用することができる。

#### 【0074】

熱処理温度としては100～215℃程度、熱処理時間としては10～30分間程度が好ましい。

#### 【0075】

##### 【実施例】

以下、本発明をさらに下記実施例により具体的に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例により何等限定を受けるものではない。尚、固有粘度、色相、チタン含有量及び紡糸口金に発生する付着物の層については、下記記載の方法により測定した。

##### (1) 固有粘度：

ポリエステルポリマーの固有粘度は、35℃オルソクロロフェノール溶液にて、常法に従って35℃において測定した粘度の値から求めた。

##### (2) 色調（カラーL値及びカラーb値）：

ポリマー試料を290℃、真空下で10分間熔融し、これをアルミニウム板上で厚さ3.0±1.0mmのプレートに成形後ただちに氷水中で急冷し、該プレ

ートを160℃、1時間乾燥結晶化処理後、色差計調整用の白色標準プレート上に置き、プレート表面のカラーL値及びb値を、ミノルタ社製ハンター型色差計CR-200を用いて測定した。L値は明度を示し、その数値が大きいほど明度が高いことを示し、b値はその値が大きいほど黄色味の度合いが大きいことを示す。

(3) 触媒のチタン金属含有量：

サンプルをアルミ板上で加熱溶融した後、圧縮プレス機で平面を有する成型体に形成し、蛍光X線測定装置（理学電機工業株式会社製3270型）に供して、定量分析した。

(4) ジエチレングリコール（DEG）量：

抱水ヒドラジンをを用いてポリマーを分解し、ガスクロマトグラフィー（株式会社日立製作所製「263-70」）を用い、常法に従って測定した。

(5) 硬さ（弾力性）：JIS-K6401による25%圧縮硬さにより測定した。

(6) 繰返し圧縮残留歪（耐久性）：JIS-K6401に記載の方法により測定した。

(7) 硬さ斑：熟練者10名を無作為に選び、繊維構造体の表面を手で触れ、硬さ斑について、下記判定基準に基づいて官能評価を行った。

5：極めて良好（極めて均一で斑が分らない）

4：やや良好（ほとんど斑なく大部分は均一）

3：良好（部分的に斑はあるが気にならない）

2：やや不良（斑がわかる）

1：極めて不良（明らかに斑が多い）

(8) 厚み：JISL1096に準じて厚み（mm）を測定した。

(9) 密度：JISL1097に準じて密度（g/cm<sup>3</sup>）を測定した。

【0076】

[実施例1]

テレフタル酸ジメチル100部とエチレングリコール70部との混合物に、テトラ-n-ブチルチタネート0.009部を加圧反応が可能なステンレス製容器

に仕込み、0.07 MPa の加圧を行い 140℃ から 240℃ に昇温しながらエステル交換反応させた後、トリエチルホスホノアセテート 0.04 部を添加し、エステル交換反応を終了させた。

#### 【0077】

その後、反応生成物を重合容器に移し、290℃まで昇温し、26.67 Pa 以下の高真空にて重縮合反応を行って、固有粘度 0.60、ジエチレングリコール量が 1.5% であるポリエステル（艶消し剤は含有しない。）を得た。

#### 【0078】

得られたポリエステルの常法に従い吐出部からストランド状に連続的に押し出し、冷却、カッティングして、約 3 mm 程度の粒状ペレットを得た。得られたポリエチレンテレフタレート（PET）の品質を表 1 に示した。

#### 【0079】

次に、このチップを使用し定法により単繊維繊維度 12 デシテックス、撚縮数 8 山 / 25 mm、撚縮率 30% ポリエステル短繊維を得た。同様のチップを使用し芯成分とし、さらに同様の触媒を使用しソフトセグメントを 40 重量% 含有するポリエーテルエステルブロック共重合体エラストマーを得た。この熱可塑性エラストマーの融点は 155℃ であった。得られた熱可塑性エラストマーを鞘成分とし、繊維断面積比が芯 / 鞘 = 60 / 40 となるように紡糸～延伸～カットを行い、熱接着性複合短繊維（芯鞘比：60 / 40、繊維繊維度 6 デシテックス、撚縮数 11 山 / 25 mm、撚縮率 8% であった。）を得た。

#### 【0080】

上記のポリエステル短繊維と熱接着性複合短繊維とを重量比で 70 : 30 の割合で混綿し、ローラーカード機に 2 回通過させて混綿ウェブを得た。このウェブを一定の密度になるように型枠に入れ、循環式熱風乾燥機で 180℃ × 15 分間の熱処理を行い、密度 0.04 g / cm<sup>3</sup>、厚さ 5 cm の繊維構造体を得た。得られた該繊維構造体の特性を評価した結果を表 1 に示す。

#### 【0081】

##### [参考例]

トリメリット酸チタンの合成方法：



無水トリメリット酸のエチレングリコール溶液（0.2%）にテトラブトキシチタンを無水トリメリット酸に対して1/2モル添加し、空气中常圧下で80℃に保持して60分間反応させて、その後、常温に冷却し、10倍量のアセトンによって生成触媒を再結晶化させ、析出物をろ紙によって濾過し、100℃で2時間乾燥させて、目的とする化合物を得た。

#### 【0082】

##### [実施例2]

実施例1において、チタン化合物として、上記参考例の方法にて合成したトリメリット酸チタン0.016部に変更したこと以外は同様の操作を行い繊維構造体を得た。結果を表1に示す。

#### 【0083】

##### [実施例3～7、比較例1～3]

チタン化合物及びリン化合物を表1示す化合物及び添加量に変更したこと以外は、実施例1と同様の操作を行い繊維構造体を得た。結果を表1に示す。

#### 【0084】

##### [比較例4]

テレフタル酸ジメチル100部とエチレングリコール70部との混合物に、酢酸カルシウム一水和物0.064重量部を加圧反応が可能なステンレス製容器に仕込み、0.07MPaの加圧を行い140℃から240℃に昇温しながらエステル交換反応させた後、56重量%濃度のリン酸水溶液0.044重量部を添加し、エステル交換反応を終了させた。

#### 【0085】

その後、反応生成物を重合容器に移し、三酸化二アンチモンを表に示す量を添加して290℃まで昇温し、（26.67Pa）以下の高真空にて重縮合反応を行ってポリエステルを得た。得られたポリエステルを用いて実施例1と同様に繊維化した後繊維構造体を得た。結果を表1に示す。

#### 【0086】

##### 【表1】

	チタン化合物		リン化合物		Sb化合物		P/Ti	Ti+P		カラー	製糸特性		繊維構造体品質				
	種類	含有量	種類	含有量	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	mmol%		mmol%	mmol%		L値	b値	強度 cN/dtex	伸度 %	硬さ N	繰返し 圧縮 残留歪 %	硬さ斑
		mmol%		mmol%													
実施例1	TBT	5	TEPA	30	—	—	6	35	0.620	79.0	3.0	3.7	27	370	8.8	5	
実施例2	TMT	5	TEPA	30	—	—	6	35	0.620	80.0	2.8	3.8	26	380	7.1	5	
実施例3	TMT	5	PEE	30	—	—	6	35	0.620	78.0	3.0	3.8	28	385	8.4	5	
実施例4	TMT	3	TEPA	15	—	—	5	18	0.600	80.0	2.3	3.6	27	360	10.2	5	
実施例5	TMT	7	TEPA	50	—	—	7	57	0.600	80.0	3.3	3.7	25	374	9.3	5	
実施例6	TMT	5	TMP	30	—	—	6	35	0.600	77.0	4.0	3.6	26	363	11.3	5	
実施例7	酢酸チタン	5	TEPA	30	—	—	6	35	0.600	78.0	4.5	3.6	29	360	10.9	5	
比較例1	TMT	5	TEPA	90	—	—	18	95	0.520	83.0	0.0	3.2	22	340	14.0	2	
比較例2	TMT	9	TEPA	100	—	—	11.1	109	0.600	78.0	3.0	3.7	29	378	9.0	3	
比較例3	TMT	2	TEPA	7	—	—	3.5	9	0.600	80.0	2.0	3.6	27	358	11.0	3	
比較例4	—	—	—	—	31	—	—	—	0.620	78.0	3.0	3.9	28	415	7.0	3	

TBT: テトラ-n-ブトキシチタン

TMT: トリメリット酸チタン

TEPA: トリエチルホスホノアセテート

PEE: カルボエトキシメタン-ホスホン酸ジエチルエステル

TMP: トリメチルホスフェイト

【 0 0 8 7 】

【発明の効果】

本発明の繊維構造体は良好な色調（カラー b 値）を有し、品質バラツキが小さく均質であるという優れた性質を有するものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 良好な色調（b 値）を有し、かつ品質バラツキが小さく均質な繊維構造体を提供すること。

【解決手段】 特定のチタン化合物及びリン化合物を含むポリエステル製造用触媒を用いて得られたポリエステル組成物を少なくとも用いて熱接着性複合短繊維とポリエステル短繊維を得て、繊維構造体を構成する。

【選択図】 なし

特願2003-064813

出願人履歴情報

識別番号

[000003001]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

氏 名

帝人株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**